

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-286162

(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.Cl.

C09K 3/10

C09D 5/34

(21)Application number : 06-078539

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.1994

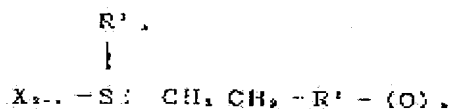
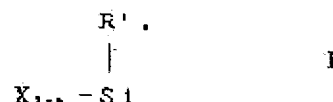
(72)Inventor : YAMAUCHI YASUSHI
NISHINAKA KOICHI

(54) SEALING MATERIAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a sealing material composition containing a modified silicone polymer, its curing catalyst and liquid paraffin, having excellent adhesiveness, free from tackiness after curing, giving cured product having excellent appearance and resistant to dust deposition, etc., and useful as a sealing material for building, civil construction, automobile, etc.

CONSTITUTION: This sealing material composition contains (A) a modified silicone polymer, e.g. an oxyalkylene polymer having the group of formula I (R1 is a 1-12C univalent hydrocarbon group selected from alkyl and aryl; X is OH, a halogen, an alkoxy, an acyloxy, etc.; (a) is 0-2) or group of formula II [R2 is a 1-20C bivalent hydrocarbon group or group of formula R3-O-R4 (R3 and R4 each is a 1-20C bivalent hydrocarbon group); (b) is 0 or 1], (B) a curing catalyst of the component A, e.g. bis(dibutyltin laurate) oxide and (C) liquid paraffin.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 27.07.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The sealing material constituent characterized by containing a conversion silicone polymer, its curing catalyst, and a liquid paraffin.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the sealing material constituent with which the surface tuck after hardening was improved in more detail about 1 component form moisture hardening mold sealing material constituent containing a useful conversion silicone polymer construction and the object for engineering works, the object for vessels, for automobiles, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In fields, such as construction and engineering works, a vessel, and an automobile, in order to fill up the joint section and a crack part with the watertight and airtight purpose or to carry out a seal, the sealing material of various kinds of types is used. Among these, as a 1 component form sealing material, although the moisture hardening mold and the desiccation hardening mold are mainly known, a conversion silicone system sealing material is a type hardened with moisture, and, generally is widely used as a sealing material which is excellent in weatherability, hardenability, workability, etc. Such a conversion silicone system sealing material is indicated by JP,52-73998,A, JP,3-72527,A, etc.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The above-mentioned conversion silicone system sealing material may paint on the top face after the case where a hardened material front face is exposed as it is after construction, and hardening. However, the conventional conversion silicone system sealing material had after hardening the big fault that adhesiveness (surface tuck) remained in the front face. Thus, if the surface tuck remained, since the tree waste which has dispersed around a construction site, dust, and other dust would adhere to a hardened material front face, when the hardened material front face was exposed as it is, and, spoiling the fine sight nature of an appearance or painting on the top face after hardening, the adhesive property with a coating worsened and there were troubles, like exfoliation of a paint film takes place. This invention is made in view of the above-mentioned trouble, and the purpose is in offering the sealing material constituent with which a surface tuck does not remain after hardening.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The sealing material constituent of this invention is characterized by containing a conversion silicone polymer, its curing catalyst, and a liquid paraffin.

[0005] As a conversion silicone polymer used by this invention What is used for the conversion silicone system sealing material constituent from the former can be used. For example, it has a hydroxyl group or a hydrolysis nature machine joint reactivity silicon radical which is expressed with the following general formula (I) or (II). It has the reactant silicon radical which can construct a bridge by forming siloxane association at at least one end, and the reactant silicon radical content oxy-alkylene system polymer whose principal chain is an oxy-alkylene system polymer is mentioned.

[0006]

[Formula 1]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/07/20

catalyst, a tin system compound, for example, bis(dibutyltin lauric acid) oxide (— as for example, the Sankyo Organic Chemicals make, trade name SB-65), and a co-catalyst — a silane compound and an amine compound — For example, amino-group permutation alkoxy silane like a ketoxime silane, alkoxy silane, a friend NOKISHI silane, and an amide silane, lauryl amines, or those derivatives are mentioned.

[0014] The liquid paraffin used by this invention has the work which vanishes the adhesiveness (surface tuck) of the front face of the hardened material of a conversion silicone polymer.

[0015] As the above-mentioned liquid paraffin, the product of varieties is marketed by industrial use, for example, the thing the MORESUKE White series by Matsumura Oil Research Corp. and industrial use type by Chuo Chemicals etc. is mentioned. These are the Saybolt Seconds Universal seconds (SUS) when measuring preferably using a Saybolt Seconds Universal viscosity [Saybolt Universal viscosimeter, although the product class was mainly classified according to the difference of the viscosity by the difference in molecular weight and anything of a class was usable. In measurement temperature [of 37.8 degrees C]], it is the thing of 40 – 400SUS, and is the thing of 100 – 360SUS more preferably. What has too low viscosity cannot give effectiveness of long duration that it is easy to vaporize at an early stage, and it leads also to volume loss in quantity, and grain depression becomes large. Moreover, if viscosity is too high, workability will worsen. For example, MORESUKE White P-350P by Matsumura Oil Research Corp. which are a 100 – 360SUS equivalent in the Saybolt Seconds Universal viscosity, P-300, P-250, P-230, P-200, P-150, P-120, and P-100 grade are more desirable.

[0016] Since it has a possibility of carrying out bleeding to a hardened material front face, and causing the physical-properties fall after hardening of this constituent when the addition of a liquid paraffin obtains fully and has too much effectiveness of vanishing a surface tuck if too few, its 0.1 – 30 weight section is desirable to the conversion silicone polymer 100 weight section, and especially its 1 – 10 weight section is desirable.

[0017] Moreover, in the sealing material constituent of this invention, a plasticizer (for example, polypropylene glycol), a silane coupling agent, an antioxidant, an ultraviolet ray absorber, glass balun, a pigment (for example, titanium oxide), other bulking agents (for example, a calcium carbonate, an impalpable powder silica, etc.), perfume, a solvent (for example, xylene), etc. may contain if needed.

[0018] The sealing material constituent of this invention carries out specified quantity combination of a plasticizer, a bulking agent, a pigment, the solvent, etc. a conversion silicone polymer, a curing catalyst, a liquid paraffin, and if needed, and is obtained by kneading with a roll, a planetary mixer, etc.

[0019] Since hardening takes place by contacting the moisture in air, a cartridge etc. is filled up with the sealing material constituent of this invention, and it is intercepted with the moisture in air and saved.

[0020]

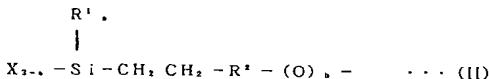
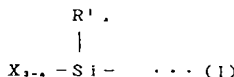
[Function] Especially a liquid paraffin is Solubility. Parameter (SP value) is low and cohesive energy is small. And in order not to dissolve with other matter in a constituent, the thin film is formed on a hardened material front face, and most surface adhesiveness is vanished.

[0021]

[Example] Hereafter, the example and the example of a comparison of this invention are shown. Example 1 conversion silicone polymer [Asahi Glass Co., Ltd. make, a trade name “the EKUSE star 2410”, Molecular-weight 17000] as the 100 weight sections and a curing catalyst Tin system catalyst [bis(dibutyltin lauric acid) oxide, The equivalent mixture of Sankyo Organic Chemicals make and trade name “SB-65”] and a co-catalyst lauryl amine (Kao Corp. make) Four weight sections, The liquid paraffin (Matsumura Oil Research Corp. make, trade name “MORESUKE White P-350P”) 3 weight section, As a plasticizer, the polypropylene-glycol (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make, trade name “Diol-3000”) 60 weight section, Vacuum degassing of the calcium-carbonate (Shiroishi industrial company make, whitening) 120 weight section, the titanium-dioxide (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make) 20 weight section, and the xylene 15 weight section was carried out after kneading for about 60 minutes with the planetary mixer, and the sealing material constituent was obtained.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

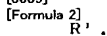
2006/07/20



[0007] Here, it is R¹. Univalent hydrocarbon-group: X of the carbon numbers 1–12 chosen from an alkyl group and an aryl group Hydroxyl group, A halogen radical, an alkoxy group, an acyloxy radical, a KETOKISHI make radical, an amide group, For radical chosen from an acid-amide radical, an amino oxy-radical, and a sulphydryl group, integer: R² of 0–2 is –R³– or –R³–O–R⁴– (among a radical) R³ And R⁴ Radical chosen from the divalent organic radical shown by the divalent hydrocarbon group of carbon numbers 1–20 is 0 or 1.

[0008] It has a reactant silicon radical which is expressed with a general formula (I) at at least one end, and the reactant silicon radical content oxy-alkylene system polymer whose principal chain is an oxy-alkylene system polymer is compounded by JP,3-72527,A by the approach of a publication. That is, the ring breakage addition polymerization of the monoepoxide is carried out to INISHIETA like polyhydric alcohol under existence of a compound metalocyanide complex compound catalyst, the hydroxyl group of a molecule end is continuously changed into a partial saturation radical, and it is compounded by making a hydronalium silicon compound which is further expressed with the following general formula (III) to a partial saturation radical react.

[0009]



[0010] As the above-mentioned reactant silicon radical content oxy-alkylene system polymer, the reactant silicon radical content propylene oxide polymer whose principal chain is the polymer of propylene oxide is desirable, and the thing of 5000–30000 is desirable as number average molecular weight.

[0011] As a commercial item of the above-mentioned reactant silicon radical content propylene oxide polymer, it is R¹ [in / for example, / a general formula (I)]. CH₃ and X are [OCH₃ and a] equivalent to I, and the Asahi Glass Co., Ltd. make and the trade name “the EKUSE star 2410” whose number average molecular weight is about 17000 are mentioned.

[0012] It has a reactant silicon radical which is expressed with a general formula (II) at at least one end, and the reactant silicon radical content oxy-alkylene system polymer whose principal chain is an oxy-alkylene system polymer is compounded by JP,52-73998,A by the approach of a publication. That is, after introducing an ether mold allyl compound olefin radical into the end of polyoxyalkylene polyol, it is compounded by making a hydronalium silicon compound which is expressed with said general formula (III) react.

[0013] As a curing catalyst of the above-mentioned conversion silicone polymer What is used as a curing catalyst for hardening a conversion silicone polymer conventionally is suitable. As a

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/07/20

[0022] Everything but having not used the liquid paraffin in example of comparison 1 example 1 obtained the sealing material constituent like the example 1.

[0023] After having used the sealing material constituent of the performance-evaluation above-mentioned example 1 of a sealing material constituent, and the example 1 of a comparison, producing the 100mmx100mmx2mm sheet, respectively and recuperating oneself for two weeks by reference condition (20 degrees C, 65% of relative humidity), the following approach estimated the magnitude of a surface tuck. The appraisal method of a surface tuck: Sprinkle No. 5 silica sand enough on a sample front face, and it is 50 g/cm². After pressurizing for 30 seconds by the pressure, it turned over and the amount of a swing and the silica sand which has still adhered was measured lightly.

The amount of adhesion silica sand is an example 1. Example 1 of 0.12g/100cm² comparison It was 2 100cm and the effectiveness of the surface tuck disappearance by 1.70g / having blended the liquid paraffin was clear.

[0024]

[Effect of the Invention] The configuration of the sealing material constituent of this invention is as having described above, and since a conversion silicone polymer, a curing catalyst, and a liquid paraffin come to contain, a surface tuck does not remain after hardening. Therefore, also when it is lost that dust etc. adheres to a hardened material front face, and the fine sight nature of an appearance is not spoiled and it performs point finishing, the adhesive property of a coating is not spoiled.

[Translation done.]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/07/20

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-286162

(43)公開日 平成7年(1995)10月31日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 K 3/10

C 0 9 D 5/34

識別記号

G

片内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-78539

(22)出願日 平成6年(1994)4月18日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 山内 康司

大阪府堺市北花田町2-21-3

(72)発明者 西中 幸市

和歌山県和歌山市北出島73

(54)【発明の名称】 シーリング材組成物

(57)【要約】

【構成】 変成シリコーンポリマー、その硬化触媒および流動パラフィンを含むことを特徴とするシーリング材組成物。

【効果】 硬化後に表面タックが残らない。従って、硬化物表面に塵埃等が付着することがなくなり、外観の美観性が損なわれず、また塗装仕上げを行う場合にも塗料の接着性が損なわれない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 変成シリコンポリマー、その硬化触媒および流動パラフィンを含むことを特徴とするシーリング材組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

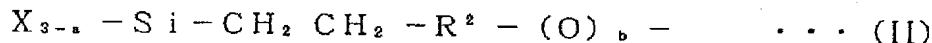
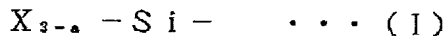
【産業上の利用分野】本発明は、建築・土木用、船舶用、自動車用等に有用な、変成シリコンポリマーを含む 1 成分形湿気硬化型シーリング材組成物に関し、さらに詳しくは、硬化後の表面タックが改良されたシーリング材組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】建築・土木、船舶、自動車等の分野において、水密、気密の目的で目地部や亀裂部分を充填したり、シールするために各種のタイプのシーリング材が使用されている。このうち、1 成分形シーリング材としては、湿気硬化型と乾燥硬化型が主に知られているが、変成シリコン系シーリング材は、湿気で硬化するタイプであり、耐候性、硬化性および作業性に優れたシーリング材として一般に広く使用されている。このような変成シリコン系シーリング材は、例えば、特開昭 52-73998 号、特開平 3-72527 号公報等に開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の変成シリコン系シーリング材は施工後、硬化物表面をそのまま露出する場合と硬化後に上面に塗装を施す場合とがある。しかし



【0007】ここで、 R^1 はアルキル基およびアリール基より選ばれる炭素数 1~12 の 1 価の炭化水素基；X は水酸基、ハロゲン基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基およびメルカプト基より選ばれる基；a は 0~2 の整数； R^2 は $-R^3$ または $-R^3-O-R^4-$ （式中、 R^3 および R^4 は炭素数 1~20 の 2 価の炭化水素基）で示される 2 価の有機基から選ばれる基；b は

＊しながら、従来の変成シリコン系シーリング材は、硬化後にその表面に粘着性（表面タック）が残るという大きな欠点があった。このように表面タックが残っていると、施工現場周辺に飛散している木くず、砂埃、その他の塵埃が硬化物表面に付着するため、硬化物表面をそのまま露出させておくと、外観の美観性を損なったり、硬化後に上面に塗装を施す場合には、塗料との接着性が悪くなり塗膜の剥離が起こるなどの問題点があった。本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、硬化後に表面タックが残らないシーリング材組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明のシーリング材組成物は、変成シリコンポリマー、その硬化触媒および流動パラフィンを含むことを特徴とする。

【0005】本発明で用いられる変成シリコンポリマーとしては、従来から変成シリコン系シーリング材組成物に用いられているものが使用でき、例えば、下記一般式（I）または（II）で表されるような水酸基もしくは加水分解性基結合反応性ケイ素基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうる反応性ケイ素基を末端に少なくとも一つ有し、主鎖がオキシアルキレン系重合体である、反応性ケイ素基含有オキシアルキレン系重合体が挙げられる。

【0006】

【化 1】

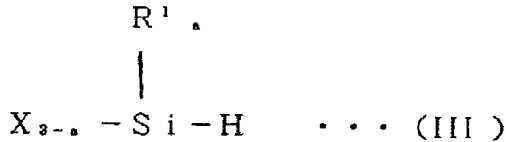
0 または 1 である。

【0008】一般式（I）で表されるような反応性ケイ素基を末端に少なくとも一つ有し、主鎖がオキシアルキレン系重合体である、反応性ケイ素基含有オキシアルキレン系重合体は、例えば、特開平 3-72527 号公報に記載の方法にて合成される。すなわち、複合金属シアン化物錯体触媒の存在下、多価アルコールのようなイニシエーターにモノエポキシイドを開環付加重合させ、続

いて分子末端の水酸基を不飽和基に変換し、さらに不飽和基に下記一般式(III)で表されるようなヒドロシリコン化合物を反応させることにより合成される。

【0009】

【化2】



【0010】上記反応性ケイ素基含有オキシアルキレン系重合体としては、主鎖がプロピレンオキサイドの重合体である、反応性ケイ素基含有プロピレンオキサイド重合体が好ましく、数平均分子量としては5000~30000のものが好ましい。

【0011】上記反応性ケイ素基含有プロピレンオキサイド重合体の市販品としては、例えば、一般式(I)における R^1 が CH_3 、 X が OCH_3 、 a が1に相当し、数平均分子量が約17000である旭硝子社製、商品名「エクセスター2410」が挙げられる。

【0012】一般式(II)で表されるような反応性ケイ素基を末端に少なくとも一つ有し、主鎖がオキシアルキレン系重合体である、反応性ケイ素基含有オキシアルキレン系重合体は、例えば、特開昭52-73998号公報に記載の方法にて合成される。すなわち、ポリオキシアルキレンポリオール末端にエーテル型アリルオレフィン基を導入した後、前記一般式(III)で表されるようなヒドロシリコン化合物を反応させることにより合成される。

【0013】上記変成シリコーンポリマーの硬化触媒としては、従来変成シリコーンポリマーを硬化するための硬化触媒として使用されているものが好適であり、触媒としてスズ系化合物、例えばビス(ジブチルスズラウリン酸)オキサイド(例えば、三共有機合成社製、商品名SB-65)、助触媒としてシラン化合物やアミン化合物、例えば、ケトオキシシラン、アルコキシシラン、アミノキシシラン、アミドシランのようなアミノ基置換アルコキシシラン、ラウリルアミンまたはそれらの誘導体などが挙げられる。

【0014】本発明で使用される流動パラフィン、変成シリコーンポリマーの硬化物の表面の粘着性(表面タック)を消失させる働きを有する。

【0015】上記流動パラフィンとしては、工業用に多種の製品が市販されており、例えば、松村石油研究所社製のモレスコホワイトシリーズ、中央化成社製の工業用タイプのもの等が挙げられる。これらは、主に分子量の違いによる粘度の相違により製品種類が分類されており、いずれの種類のものも使用可能であるが、好ましくは、セイボルト・ユニバーサル粘度[セイボルト・ユニ

ユニバーサル秒(SUS)。測定温度37.8℃]で40~400SUSのものであり、より好ましくは100~360SUSのものである。あまりにも粘度が低いものは、早期に揮散し易く長時間の効果を付与し得ず、また、体積減量にもつながり目やせが大きくなる。また、あまりにも粘度が高いと作業性が悪くなる。例えば、セイボルト・ユニバーサル粘度で100~360SUS相当品である松村石油研究所社製のモレスコホワイトP-350P、P-300、P-250、P-230、P-200、P-150、P-120、P-100等がより好ましい。

【0016】流動パラフィンの添加量は、少なすぎると表面タックを消失させる効果が十分に得られず、また多すぎると硬化物表面へブリードするなどして本組成物の硬化後の物性低下を起こす恐れがあるので、変成シリコーンポリマー100重量部に対して、0.1~30重量部が好ましく、1~10重量部が特に好ましい。

【0017】また、本発明のシーリング材組成物には、必要に応じて、可塑剤(例えば、ポリプロピレングリコール)、シランカップリング剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、ガラスバルーン、顔料(例えば、酸化チタン)、その他の充填剤(例えば、炭酸カルシウム、微粉末シリカ等)、香料、溶剤(例えば、キシレン)等が含有されても良い。

【0018】本発明のシーリング材組成物は、変成シリコーンポリマー、硬化触媒、流動パラフィンおよび必要に応じて可塑剤、充填剤、顔料、溶剤等を所定量配合し、ロール、プラネタリーミキサー等により混練することによって得られる。

【0019】本発明のシーリング材組成物は、空気中の湿気と接触することにより硬化が起こるので、カートリッジ等に充填し、空気中の湿気と遮断して保存する。

【0020】

【作用】流動パラフィンは、特にSolubility Parameter(SP値)が低く、凝集エネルギーが小さい。そして、組成物中の他の物質と相溶しないため、硬化物表面で薄い膜を形成し、表面の粘着性を殆ど消失させる。

【0021】

【実施例】以下、この発明の実施例および比較例を示す。

実施例1

変成シリコーンポリマー〔旭硝子社製、商品名「エクセスター2410」、分子量17000〕を100重量部、硬化触媒としてスズ系触媒〔ビス(ジブチルスズラウリン酸)オキサイド、三共有機合成社製、商品名「SB-65」〕と助触媒ラウリルアミン(花王社製)の等量混合物を4重量部、流動パラフィン(松村石油研究所社製、商品名「モレスコホワイトP-350P」)3重量部、可塑剤としてポリプロピレングリコール(三井東

10

20

30

40

50

庄社製、商品名「Dio1-3000」) 60重量部、炭酸カルシウム(白石工業社製、重質炭酸カルシウム) 120重量部、二酸化チタン(石原産業社製) 20重量部およびキシレン15重量部を、プラネタリーミキサーで約60分間混練後、真空脱泡してシーリング材組成物を得た。

【0022】比較例1

実施例1における流動パラフィンを使用しなかったことの他は、実施例1と同様にしてシーリング材組成物を得た。

【0023】シーリング材組成物の性能評価

上記実施例1および比較例1のシーリング材組成物を使用して、それぞれ100mm×100mm×2mmのシートを作製し、標準状態(20℃、相対湿度65%)で2週間養生した後、次の方法で表面タックの大きさを評価した。表面タックの評価法：5号ケイ砂を試料表面に

十分散布し、50g/cm²の圧力で30秒間加圧した後、裏返して軽く振り、依然として付着しているケイ砂の量を測定した。

付着ケイ砂量は、実施例1 0.12g/100cm²

比較例1 1.70g/100cm²

であり、流動パラフィンを配合したことによる表面タック消失の効果は明らかであった。

【0024】

【発明の効果】本発明のシーリング材組成物の構成は前記した通りであり、変成シリコンポリマー、硬化触媒および流動パラフィンが含有されてなるから、硬化後に表面タックが残らない。従って、硬化物表面に塵埃等が付着することがなくなり、外観の美観性が損なわれず、また塗装仕上げを行う場合にも塗料の接着性が損なわれない。